

赵家琦,李嘉民,刘梅梅,等.改性珊瑚骨料混凝土氯离子渗透性能试验研究[J].辽宁工程技术大学学报(自然科学版),2025,44(6): 711-719.DOI:10.11956/j.issn.1008-0562.20250189

ZHAO Jiaqi,LI Jiamin,LIU Meimei,et al.Experimental study on chloride ion penetration performance of modified coral aggregate concrete[J].Journal of Liaoning Technical University(Natural Science),2025,44(6):711-719.DOI:10.11956/j.issn.1008-0562.20250189

改性珊瑚骨料混凝土氯离子渗透性能试验研究

赵家琦^{1,2}, 李嘉民^{1,2}, 刘梅梅^{1,2}, 刘 洗²

(1. 中交四航工程研究院有限公司, 广东 广州 510230;

2. 水工构造物耐久性技术交通行业重点实验室, 广东 广州 510230)

摘 要: 为探究超细水泥改性珊瑚骨料混凝土的氯离子渗透规律及珊瑚骨料强化机理, 开展了毛细吸水试验、快速碘离子电迁移试验、自然浸泡试验以及现场暴露试验, 对比分析了改性前与改性后珊瑚骨料混凝土的毛细吸水性能和抗氯离子渗透能力。采用扫描电镜和能谱分析对珊瑚骨料混凝土界面过渡区的微观结构及元素分布进行了测试。试验结果表明: 改性后珊瑚骨料的筒压强度提升69.2%, 珊瑚骨料混凝土28 d抗压强度提升18.9%, 毛细吸水系数降低42.1%, 现场暴露120 d氯离子渗透深度降低42.9%, 表观氯离子扩散系数降低47.9%, 界面过渡区水化产物的Ca/Si明显降低, 界面过渡区的微观结构更加致密。超细水泥改性珊瑚骨料后, 珊瑚骨料内部的孔隙通道被有效阻断, 氯离子传输路径变得更加曲折, 珊瑚骨料混凝土表观氯离子扩散系数降低。

关键词: 珊瑚骨料混凝土; 超细水泥; 氯离子; 微观结构; 界面过渡区

中图分类号: TU528

文献标志码: A

文章编号: 1008-0562(2025)06-0711-09

Experimental study on chloride ion penetration performance of modified coral aggregate concrete

ZHAO Jiaqi^{1,2}, LI Jiamin^{1,2}, LIU Meimei^{1,2}, LIU Xi²

(1. CCCC Fourth Harbor Engineering Institute Limited Company, Guangzhou 510230, China;

2. Key Laboratory of Harbor & Marine Structure Durability Technology of Transport Industry, Guangzhou 510230, China)

Abstract: In order to explore the chloride ion penetration law and the strengthening mechanism of coral aggregate concrete modified by superfine cement, capillary water absorption test, rapid iodine ion electromigration test, natural immersion test and field exposure test were carried out. The capillary water absorption performance and chloride ion penetration resistance of coral aggregate concrete before and after modification were compared and analyzed. The microstructure and element distribution of the interfacial transition zone of coral aggregate concrete were tested by scanning electron microscopy and energy spectrum analysis. The test results show that the cylinder compressive strength of the modified coral aggregate is increased by 69.2%, the 28 d compressive strength of the coral aggregate concrete is increased by 18.9%, the capillary water absorption coefficient is reduced by 42.1%, the chloride ion penetration depth is reduced by 42.9%, and the apparent chloride ion diffusion coefficient is reduced by 47.9%. The Ca/Si of the hydration products in the interfacial transition zone is significantly reduced, and the microstructure of the interfacial transition zone is denser. After the coral aggregate is modified by superfine cement, the pore channels inside the coral aggregate are effectively blocked, the chloride ion transmission path becomes more tortuous, and the apparent chloride ion diffusion coefficient of the coral aggregate concrete decreases.

Keywords: coral aggregate concrete; ultrafine cement; chloride; microstructure; interfacial transition zone

收稿日期: 2025-04-29 修回日期: 2025-06-11 接受日期: 2025-06-20 责任编辑: 焦丽

基金项目: 国家重点研发计划青年科学家项目 (2023YFB3711800)

作者简介: 赵家琦 (1986-) 男, 河南 焦作人, 博士, 高级工程师, 主要从事混凝土材料与结构耐久性方面的研究。E-mail: zjq626@outlook.com

0 引言

目前,沿海国家正在海岛上积极开展大规模海洋工程建设,对混凝土的需求量巨大^[1]。然而,海洋地区生产普通混凝土所需的原材料匮乏,从内陆运输河砂和碎石会大幅提高工程建设成本与碳排放量,工程进度管控难度增大。因此,利用海岛珊瑚骨料来制备混凝土已成为一种被广泛认可的低成本环保方案^[2-4]。

珊瑚骨料具有多孔、低强度等特点^[5-6],利用珊瑚骨料制备的混凝土强度和耐久性难以满足实际工程需求,一定程度上制约了珊瑚骨料混凝土的应用。为此,研究人员开展了珊瑚骨料改性处理方面的研究,主要可归纳为两类,分别为无机材料改性和有机材料改性^[7-8]。在无机材料改性方面,ZHOU等^[9]采用水泥-偏高岭土-珊瑚砂粉的三元浆体对珊瑚骨料进行包裹处理,珊瑚骨料的筒压强度可从1.85 MPa提升至4.81 MPa,24 h吸水率从15.3%降至8.0%,改性后珊瑚骨料混凝土28 d抗压强度超过60 MPa。HUANG等^[10]系统对比了珊瑚骨料包裹水泥浆体的改性方法和预吸水珊瑚骨料包裹水泥干粉的改性方法,珊瑚骨料混凝土强度从39.6 MPa提升至49.4 MPa,静弹性模量从 2.49×10^4 MPa提升至 2.97×10^4 MPa。CHU等^[11]采用柠檬酸溶液对粒径4.75~9.5 mm珊瑚骨料进行清洗,有效去除珊瑚骨料表面杂质,然后采用碱式硫酸镁水泥对珊瑚骨料进行包裹处理,28 d改性珊瑚骨料混凝土抗压强度达到64.8 MPa,与未改性珊瑚骨料混凝土相比,抗压强度提升了31.8%。在有机材料改性方面,郭瞳等^[12]采用PVA溶液对珊瑚粗骨料进行浸泡处理,PVA可在珊瑚骨料表面形成有机薄膜,有效降低珊瑚骨料的吸水率,28 d龄期珊瑚混凝土抗压强度提升16.85%。WANG等^[13]采用PVA改性处理方法,改性后珊瑚细骨料的氯离子溶出量可从34%降低至6%。LIU等^[14]采用硅烷偶联剂对珊瑚粗骨料进行改性处理,改性后28 d混凝土抗压强度可达51.1 MPa,与未改性珊瑚骨料混凝土相比,抗压强度提升了32%。由上述分析可知,有机材料改性方法和无机材料改性方法均可有效提升珊瑚骨料及其界面性能,但在长期碱性环境和紫外照射条件下,PVA和硅烷偶联剂存在较高的老化风险,这将引发改性珊瑚骨料混凝土力学及耐久性能的退化^[15-16]。综合考虑耐久性以及制备工艺等问题,采用无机材料对珊瑚骨料进行改性处理可能更利于工程现场的施工及后期的运维。超细水泥作为一种注浆材料,具

有比普通硅酸盐水泥更佳的可注性,能够注入微小的裂缝^[17]。因此,与现有研究中选用的普通硅酸盐水泥和碱式硫酸镁水泥相比,超细水泥是一种性能更优、更具有潜力的珊瑚骨料无机改性材料。另外,上述研究大多聚焦于改性珊瑚骨料混凝土(CAC)的力学性能,而对其改性后的珊瑚骨料混凝土氯离子渗透性能关注较少。

鉴于此,本研究利用超细水泥浆体包裹处理的珊瑚骨料制备混凝土,通过开展毛细吸水、快速碘离子电迁移(RIM)、自然浸泡等试验,对比分析改性前后CAC氯离子渗透性能的差异,同时采用扫描电镜和能谱分析(SEM-EDS)对CAC界面过渡区进行微观形貌和元素分布进行测试,进而探究改性CAC抗氯离子渗透性能的提升机理。

1 原材料与配合比

1.1 原材料

选用P·O 42.5R普通硅酸盐水泥,其比表面积为342 m²/kg,密度为2.90 g/cm³,3 d胶砂抗折、抗压强度分别为5.9 MPa和31.9 MPa,28 d胶砂抗折、抗压强度分别为7.8 MPa和51.5 MPa。选用庆云康晶建材有限责任公司生产的K1000超细水泥,比表面积为540 m²/kg,密度为2.93 g/cm³,3 d胶砂抗压、抗折强度分别为47.8 MPa和6.7 MPa,28 d胶砂抗压、抗折强度分别为69.7 MPa和9.1 MPa。

采用Rigaku ZSX Primus III型X射线荧光光谱仪,测试分析了普通硅酸盐水泥和超细水泥的化学组成,结果见表1。

表1 胶凝材料的主要化学成分
Tab.1 main chemical components of cementitious materials

水泥种类	质量分数/%						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Cl	IL
K1000	22.78	11.17	2.99	53.83	4.59	0.11	3.48
P·O 42.5R	21.57	6.08	5.27	60.70	1.31	0.07	4.01

采用Bruker D8 Advance型XRD衍射仪对水泥样品进行测试,定量计算普通硅酸盐水泥和超细水泥的主要矿物形含量,见表2。超细水泥中不定形物质的质量分数达到59.5%,显著高于普通硅酸盐水泥的25.6%,超细水泥中可能掺入了大量的磨细矿粉等掺合料。

表2 胶凝材料的矿物组成
Tab.2 mineral composition of cementations materials

水泥种类	质量分数/%				
	C ₂ S	C ₃ S	C ₃ A	C ₄ AF	Amorphous
K1000	16.4	19.4	1.2	3.5	59.5
P·O 42.5	15.3	49.3	4.6	5.2	25.6

细骨料选用珊瑚砂,其细度模数为2.2,吸水率为6.72%,表观密度为2 670 kg/m³,堆积密度为1 200 kg/m³,空隙率为55%。珊瑚石经人工破碎后,采用浸泡和冲洗的方法对珊瑚骨料进行清洗,晾晒至干燥后,对珊瑚骨料筛分,制备5~25 mm连续级配珊瑚骨料。参照《轻集料及其试验方法第2部分:轻集料试验方法》(GB/T 17431.2—2010)^[18],测试珊瑚骨料的吸水率为8.46%,表观密度为2 270 kg/m³,堆积密度为943 kg/m³,空隙率为58%,筒压强度为2.6 MPa。

1.2 珊瑚骨料改性处理

首先,将水注入搅拌锅中,打开搅拌器,转速控制在800 r/min左右,缓慢加入超细水泥,水与超细水泥的质量比为1:1,持续搅拌5 min,随后将珊瑚骨料一次性加入水泥浆中,并确保珊瑚骨料浸没于水泥浆液面以下,继续搅拌5 min,然后捞出珊瑚骨料,放置于户外进行晾晒,3 d后将超细水泥浆包裹的珊瑚骨料移入标准养护室,养护28 d后待用。改性后珊瑚骨料表面的孔隙基本上被超细水泥浆体包裹,见图1。



(a) 改性前

(b) 改性后

图1 珊瑚骨料改性前后外观

Fig.1 morphology of coral aggregates before and after surface modification

经测试,超细水泥包裹后珊瑚骨料的吸水率为9.66%,表观密度为2 000 kg/m³,堆积密度为960 kg/m³,空隙率为52%,养护1 d后,筒压强度为3.0 MPa,7 d养护后,筒压强度为4.0 MPa,28 d养护后,筒压强度为4.4 MPa。

1.3 混凝土制备及养护

共成型2组珊瑚混凝土试件,第1组为珊瑚骨料混凝土,第2组为改性珊瑚骨料混凝土。两组珊瑚混凝土的水灰质量比均为0.5,质量配合比见表3。试件成型前,将珊瑚骨料进行预湿处理,并制备成饱和面干状态。第2组混凝土制备前,按照表3计算珊瑚石用量,然后采用超细水泥进行包裹处理,自然晾干后制备混凝土。由表3可知,改性

后珊瑚骨料混凝土28 d抗压强度从25.4 MPa增长至30.2 MPa。

表3 珊瑚混凝土配合质量比

Tab.3 coral concrete mix proportion by mass ratio

混凝土编号	水泥型号	质量配合比/(kg·m ⁻³)				28 d抗压强度/MPa
		水	水泥	珊瑚砂	珊瑚石	
CAC 1	P·O 42.5	225	450	675	875	25.4
CAC 2	K1000	225	450	675	875	30.2

珊瑚骨料混凝土浇筑24 h后拆模,然后移入标准养护室进行养护,养护时间为28 d。为满足试验要求,对成型后的珊瑚骨料混凝土试件进行切割、取芯、环氧密封等操作,制为标准试件,试件用途及尺寸等信息见表4。

表4 试验概况

Tab.4 experimental program

试验用途	试件尺寸	试件数量	处理方式
抗压强度	100 mm×100 mm×100 mm	3	
毛细吸水	100 mm×100 mm×50 mm	3	4个面用环氧树脂密封
RIM试验	φ100 mm×50 mm	3	
自然浸泡	100 mm×100 mm×100 mm	3	5个面用环氧树脂密封
现场暴露	100 mm×100 mm×100 mm	9	5个面用环氧树脂密封
SEM-EDS	φ20 mm×10 mm	6	环氧树脂包裹

在采用超细水泥对珊瑚石进行包裹处理时,超细水泥用量和珊瑚石用量的比例控制在1:5较为合适,故单方珊瑚骨料混凝土中超细水泥的用量为175 kg/m³。每袋超细水泥的价格约为198元,净质量为25 kg,因此单方珊瑚骨料混凝土中超细水泥的费用为1 386元。这说明,直接采用超细水泥会导致混凝土的制备成本倍增,不利于超细水泥改性珊瑚骨料技术的工程应用。因此,在今后的研究中,将更多关注超细水泥制备方面的研究,进而实现超细水泥的低成本化。

2 珊瑚骨料混凝土抗氯离子渗透性能试验

2.1 毛细吸水试验

改性前后混凝土的毛细吸水试验^[19]前,将试件放入50℃烘箱中烘干至恒重,24 h质量变化小于0.1%,移入干燥箱中冷却至室温。将试件放入水槽中进行毛细吸水,液面高度控制在3 mm以内,试件顶部覆盖PVC薄板,吸水时间持续4 d。

2.2 快速碘离子电迁移试验

由于珊瑚骨料中氯离子含量较高,采用快速

氯离子迁移系数法(RCM法)无法直接测试珊瑚骨料混凝土的氯离子扩散系数。刘军^[20]基于淀粉遇碘离子会出现变色反应的原理,将氯离子替换为碘离子,采用与RCM法相同的试验装置进行快速碘离子电迁移(RIM)试验,如图2所示。本次RIM试验中,阴极溶液为含21.14% NaI的0.2 mol/L的KOH溶液,阳极溶液为0.2 mol/L的KOH溶液,珊瑚骨料混凝土(CAC 1)试件的通电电压为20 V,改性珊瑚骨料混凝土(CAC 2)试件的通电电压为25 V,CAC 1和CAC 2试件的通电时间均为24 h。通电结束后,在试件断面上喷洒质量分数为50%的醋酸溶液,1 min后喷洒KIO₃溶液,再过1 min喷洒质量分数为5%的淀粉悬浮液,试件断面上出现变色边界,深紫色区即为碘离子电迁移深度,见图3。

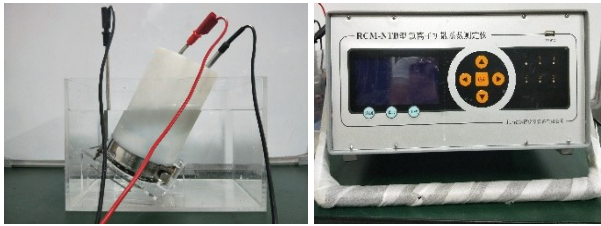


图2 RIM试验装置
Fig.2 test setup for RIM

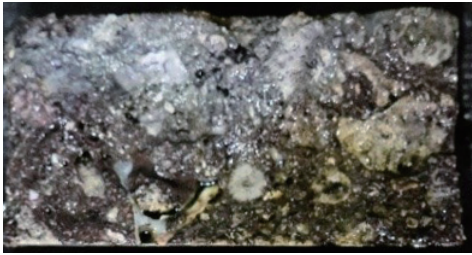


图3 碘离子电迁移后断面
Fig.3 cross-sectional view after iodide ion electromigration

2.3 自然浸泡试验

配制人工海水^[21],化学成分见表5,开展珊瑚骨料改性前后混凝土的自然浸泡试验。第1组和第2组各3个试件,以暴露面朝上的方式放置于尺寸为490 mm×620 mm×360 mm的塑料箱中,塑料箱中注入30 L人工海水,保证试件位于液面以下,用塑料薄膜对塑料箱进行密封后,加装盖子,浸泡时间为28 d。

表5 人工海水的化学组成
Tab.5 chemical composition of artificial seawater

盐种类	质量分数/%	盐种类	质量分数/%
NaCl	24.5	KCl	0.7
Na ₂ SO ₄	4.1	CaCl ₂	1.2
MgCl·6H ₂ O	11.1		

2.4 现场暴露试验

依托广东省珠海市桂山岛货运码头,开展现场暴露试验,见图4。暴露时间分别为28 d、120 d、1 a和2 a,暴露区域为海洋水变区,一天经历2次涨落潮。2025年1月至5月,桂山岛月平均气温分别为15.0℃、15.4℃、20.0℃、24.0℃和26.0℃。在2025年1月22日,对海水第一进行取样,在实验室测得海水中氯离子的质量浓度为18 088 mg/L,硫酸根离子的质量浓度为2 480 mg/L。5月27日,对海水进行二次取样,在实验室测得海水中氯离子的质量浓度为15 242 mg/L,硫酸根离子的质量浓度为2 082 mg/L。



(a) 现场暴露位置



(b) 落潮 (c) 涨潮

图4 现场暴露试验
Fig.4 field exposure test

受限于测试时间,本文仅提供了暴露28 d和120 d龄期珊瑚混凝土测试分析结果。

2.5 氯离子含量测试

暴露至规定龄期后,将混凝土试件取出,待自然晾干后,采用自动磨粉取样设备,沿垂直于暴露面方向进行逐层磨粉,逐层磨粉深度为1 mm,每层取样面积为75 mm×75 mm,收集每层混凝土粉末。样品烘干后称质量,在10%硝酸溶液中静置浸泡24 h,经过滤,提取10 mL滤液,采用Mettler Toledo T50型电位滴定仪T50对滤液中氯离子含量进行测试,计算得到混凝土粉末样本中氯离子质量分数。

2.6 扫描电镜和能谱分析

分别采用粒度为80 μm 、35 μm 、21 μm 和15 μm 的砂纸,借助标乐EcoMet 30磨抛机对试样的测试面进行抛光处理,抛光结束后将试样放入盛有无水乙醇的超声波清洗机中进行清洗。测试前,对试样进行真空干燥,然后喷镀金钼合金导电层,采用ZEISS GeminiSEM 360扫描电镜对试样的界面过渡区进行面扫描和线扫描,获取Si、Ca等元素的分布规律,使用电子探针分析仪对试样进行背散射(BSE)图像扫描,获取试样界面过渡区的微观结构。

3 试验结果与分析

3.1 珊瑚骨料混凝土吸水率

氯离子在水泥基材料中的迁移过程中,水分扮演了“搬运工”的角色,混凝土的吸水性能与氯离子渗透性能高度相关^[22]。

珊瑚骨料混凝土(CAC 1)和超细水泥改性珊瑚骨料混凝土(CAC 2)各3个试件的累计吸水质量见图5。

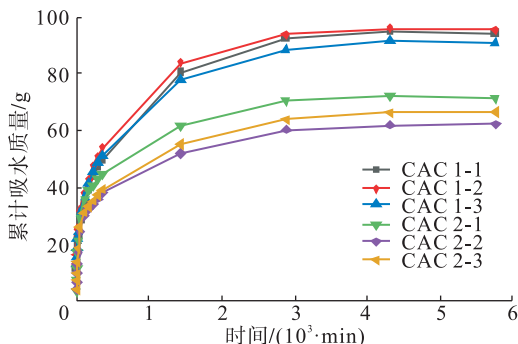


图5 珊瑚混凝土累计吸水质量

Fig.5 cumulative water absorption of coral concrete

由图5可知,CAC 1和CAC 2对应的累计吸水质量均随着吸水时间的增加而逐渐增大。在6 h内,CAC 1的吸水质量增势显著高于CAC 2;在6 h至2 d内,CAC 1和CAC 2吸水质量增势明显减缓;在2 d后,CAC 1和CAC 2吸水质量趋于恒定;整体来看,CAC 2在4 d内累计吸水质量显著低于CAC 1,CAC 2吸水能力要低于CAC 1。

毛细吸水系数 I 可用于表征珊瑚混凝土毛细吸水的速度,表示为

$$I = \frac{\Delta m(t_x)}{A\rho} = S\sqrt{t_x} + b, \quad (1)$$

式中: t_x 为累计吸水时间,min; A 为试件吸水面的面积, mm^2 ; ρ 为水的密度, g/mm^3 , $\Delta m(t)$ 为累

计吸水质量,g; S 为毛细吸水系数, $\text{mm}/\text{min}^{0.5}$; b 为拟合直线的截距。

对吸水高度和时间平方根进行线性拟合,结果见图6。由图6可知,CAC 1、CAC 2毛细吸水高度与时间平方根呈现显著线性关系,2 d后CAC 1吸水高度达9.4 mm,CAC 2吸水高度仅为7.0 mm。CAC 1毛细吸水系数均值为0.133,CAC 2毛细吸水系数均值为0.077,CAC 1毛细吸水系数明显大于CAC 2。

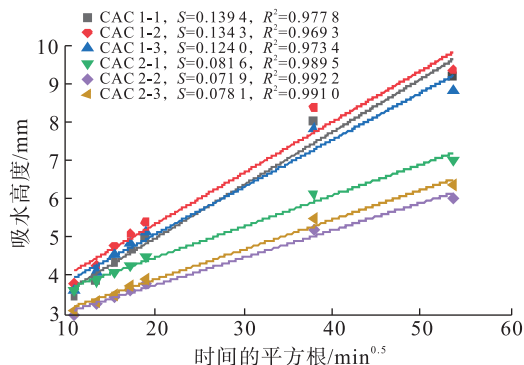


图6 吸水高度关于时间平方根的变化规律

Fig.6 water absorption height versus square root of time

由于超细水泥包裹珊瑚骨料后,水分在珊瑚骨料内部传输的通道受阻,水泥基和界面过渡区的孔隙成为了水分输运的主要通道,与未改性珊瑚骨料混凝土相比,超细水泥改性珊瑚骨料混凝土的水分输运通道明显减少,故其吸水能力下降,毛细吸水速度显著降低。

3.2 珊瑚骨料混凝土碘离子电迁移系数

通电结束后,碘离子迁移进入混凝土的区域呈现深紫色,测量碘离子在试件断面上的平均电迁移深度 x_d (mm),据此计算碘离子电迁移系数为

$$D_{\text{nssm}} = \frac{0.0239(273+T)L}{(U-2)t} \times \left(x_d - 0.0238 \sqrt{\frac{(273+T)Lx_d}{U-2}} \right), \quad (2)$$

式中: t 为通电时间,h; U 为通电电压,V; T 为阴极溶液槽和阳极溶液槽在通电时间内的平均温度, $^{\circ}\text{C}$; L 为标准试件的高度,mm。

由式(2)计算得CAC 1、CAC 2的碘离子电迁移系数分别为 $25.6 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 和 $18.7 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$,可知CAC 2的抗碘离子渗透能力明显优于CAC 1。

3.3 珊瑚骨料混凝土氯离子渗透深度

自然浸泡试验信息汇总见表6。自然浸泡28 d珊瑚混凝土氯离子分布见图7。

表 6 试验信息汇总
Tab.6 test information summary

试件编号	试件类型	试验方法	暴露时间/d
CAC 1 N28	珊瑚骨料	自然浸泡	28
CAC 2 N28	改性珊瑚骨料	自然浸泡	28
CAC 1-1 F28	珊瑚骨料	现场暴露	28
CAC 1-2 F28	珊瑚骨料	现场暴露	28
CAC 1-3 F28	珊瑚骨料	现场暴露	28
CAC 2-1 F28	改性珊瑚骨料	现场暴露	28
CAC 2-2 F28	改性珊瑚骨料	现场暴露	28
CAC 2-3 F28	改性珊瑚骨料	现场暴露	28
CAC 1 F120	珊瑚骨料	现场暴露	120
CAC 2 F120	改性珊瑚骨料	现场暴露	120

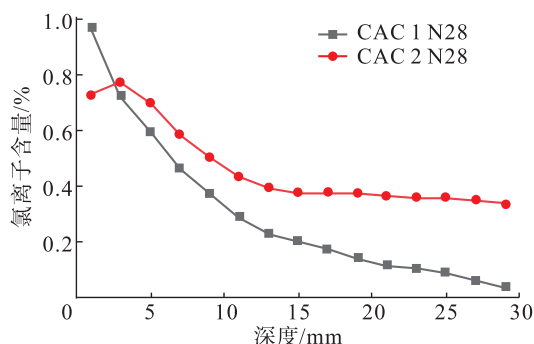
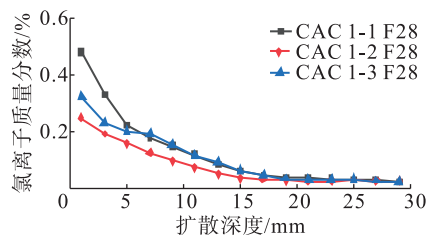


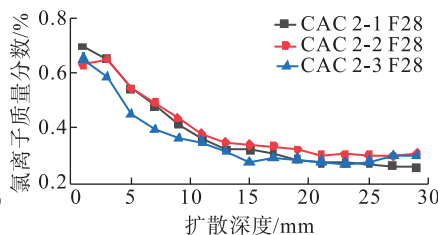
图 7 自然浸泡试验结果

Fig.7 results of natural immersion test

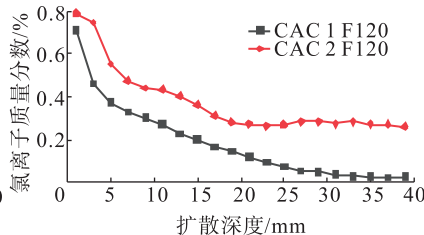
由图 7 可知, CAC 2 的氯离子含量整体高于 CAC 1, 这一差异源于两者珊瑚骨料的预处理方式



(a) CAC 1 组, 现场暴露 28 d



(b) CAC 2 组, 现场暴露 28 d



(c) 暴露 120 d

图 8 现场暴露试验结果

Fig.8 field exposure test results

由图 8 (a) 和图 8 (b) 可知, 现场暴露 28 d 后, 珊瑚骨料混凝土氯离子扩散深度约为 20 mm, 改性珊瑚骨料混凝土的氯离子扩散深度仅为 15 mm 左右。由图 8 (c) 可知, 现场暴露 120 d 后, 珊瑚骨料混凝土氯离子扩散深度约为 35 mm, 改性珊瑚骨料混凝土的氯离子扩散深度仅为 20 mm 左右。与自然浸泡试验结果相同, 改性珊瑚骨料混凝土的氯离子扩散深度明显小于珊瑚骨料混凝土, 再次验证了采用超细水泥对珊瑚骨料进行包裹可以有效提升珊瑚混凝土的抗氯离子渗透能力。

不同: CAC 1 珊瑚骨料经淡水清洗, 利用其制备的混凝土本底氯离子质量分数约为 0.03%; CAC 2 珊瑚骨料经海水浸泡, 利用其制备的混凝土本底氯离子质量分数高达 0.30%。此外, CAC 1 和 CAC 2 珊瑚骨料混凝土中氯离子质量分数均随着扩散深度的增加而逐渐降低, 这可能是由于 CAC 2 采用超细水泥对珊瑚骨料进行了包裹, 氯离子被封堵在珊瑚骨料内部, 氯离子主要通过珊瑚混凝土的基体和界面过渡区向内部进行传输, 氯离子浓度梯度是主要驱动力。

对比 CAC 1 和 CAC 2 发现, 珊瑚骨料混凝土氯离子扩散深度已达 30 mm, 改性珊瑚骨料混凝土的氯离子扩散深度仅为 20 mm, 表明采用超细水泥包裹珊瑚骨料后, 可以有效提升珊瑚混凝土抗氯离子扩散能力。LIN 等^[23]研究表明, 珊瑚骨料的孔隙结构是氯离子传输的快速通道, 珊瑚骨料的氯离子渗透性能要远高于水泥基材料。利用超细水泥对珊瑚骨料包裹后, 珊瑚骨料周围形成一层薄壁“壳”结构, 起到屏障作用, 切断了氯离子在珊瑚骨料内部迁移的通道。在这种情况下, 氯离子需要绕过珊瑚骨料向继续向内部迁移, 氯离子传输路径的曲折度增加, 一定程度上减缓了氯离子的传输速率。

珊瑚骨料混凝土试件在海洋水变区分别暴露 28 d 和 120 d 后取回, 在实验室对珊瑚混凝土氯离子浓度分布规律进行了测试分析, 结果见图 8。

3.4 珊瑚骨料混凝土氯离子扩散系数

为定量评估改性前后珊瑚骨料混凝土氯离子扩散性能的差异, 采用 Fick 第二定律的误差函数计算氯离子扩散系数。珊瑚混凝土不同暴露时间 t_b 、不同深度 x 处氯离子含量表示为

$$C(x, t_b) = C_0 + (C_s - C_0) \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_a t_b}} \right), \quad (3)$$

式中: C_0 为本底氯离子质量分数; C_s 为珊瑚混凝土表面氯离子质量分数; D_a 为珊瑚混凝土表观氯离子扩散系数, m^2/s 。

对于自然浸泡试验, CAC 1试件、CAC 2试件暴露 28 d后, 表观氯离子扩散系数分别为 $17.19 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 和 $11.98 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, 超细水泥改性后表观氯离子扩散系数降低了 30.3%。对于现场暴露试验, CAC 1试件、CAC 2试件暴露 28 d后, 表观氯离子扩散系数均值分别为 $15.59 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 和 $12.75 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, 超细水泥改性后表观氯离子扩散系数降低了 18.2%。

随着暴露时间增加至 120 d, 表观氯离子扩散系数及拟合曲线见图 9。拟合式中, y 表示氯离子扩散系数。CAC 1 试件表观氯离子扩散系数从 $15.59 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 降低至 $7.36 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, CAC 2 试件表观氯离子扩散系数从 $12.75 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 降低至 $3.83 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, 与改性前相比, 120 d 表观氯离子扩散系数降幅达 47.9%。

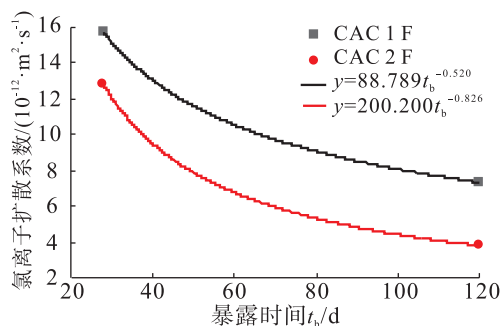


图9 表观氯离子扩散系数

Fig.9 apparent chloride diffusion coefficient

YU 等^[24]研究表明, 珊瑚骨料混凝土表观氯离子扩散系数与暴露时间呈幂函数逐渐衰减的趋势, 暴露时间 t_b 对应的表观氯离子扩散系数表示为

$$D_a(t_b) = D_{a,0} \left(t_0 / t_b \right)^n, \quad (4)$$

式中: $D_{a,0}$ 为参考时间 t_0 对应的表观氯离子扩散系数, 取 28 d; n 为龄期衰减系数。

经计算, CAC 1 试件、CAC 2 试件的 n 分别为 0.52 和 0.83。上述研究表明, 与珊瑚骨料混凝土相比, 超细水泥改性后珊瑚骨料混凝土的表观氯离子扩散系数的衰减速率更快。

根据自然浸泡试验和现场暴露试验所得 CAC 2 试件在暴露 28 d 时的表观氯离子扩散系数, 可计算出环境影响系数为

$$k = D_{a,0} / D_{\text{ssd}0} \quad (5)$$

由式 (5) 计算得到改性后珊瑚骨料混凝土的环境影响系数为 1.06。

根据式 (4) 和式 (5), 可得改性珊瑚骨料混凝土表观氯离子扩散系数的时变模型为

$$D_a(t_b) = k \cdot D_{\text{ssd}} \left(t_0 / t_b \right)^n \quad (6)$$

3.5 界面过渡区微观结构与元素分布

界面过渡区微观孔结构对珊瑚骨料混凝土的氯离子渗透性能关系密切^[25-26]。因此, 对养护 28 d 龄期的改性前后珊瑚骨料混凝土界面过渡区进行 BSE 测试, 结合 EDS 面扫描, 对珊瑚骨料和界面过渡区进行识别, 见图 10 和图 11。

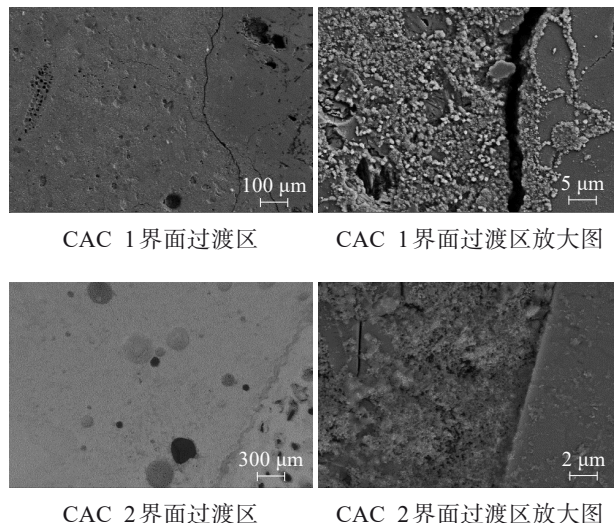


图 10 改性前后珊瑚骨料混凝土界面过渡区背散射图像
Fig.10 BSE images of ITZ in coral aggregate concrete before and after modification

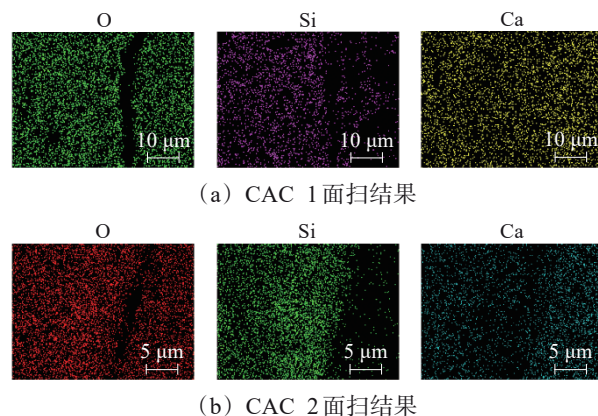


图 11 珊瑚骨料混凝土界面过渡区的面扫结果

Fig.11 EDS elemental mapping results of the interfacial transition zone in coral aggregate concrete

由图 10 (a) 和图 10 (b) 可以看出, 改性前珊瑚骨料混凝土 (CAC 1) 界面过渡区存在宽度为 $3 \mu\text{m}$ 左右的微裂纹, 从图 11 (a) 中氧元素的分布也可佐证微裂纹的存在, 在距离界面过渡区 $30 \mu\text{m}$ 范围内存在明显的孔洞。从图 10 (c) 和图 10 (d) 可以看出, 改性后珊瑚骨料混凝土 (CAC 2) 界面过渡区极为致密, 没有发现微裂纹的存在, 在距离界面过渡区 $20 \mu\text{m}$ 范围内仅发现少量微孔隙。不难发

现, 选用超细水泥对珊瑚骨料进行改性后, 可优化珊瑚骨料混凝土的界面过渡区, 使其孔结构更加致密, 珊瑚骨料与水泥基体基本上融为一体。

对改性前后珊瑚骨料混凝土的界面过渡区进行 EDS 线扫描, 图谱见图 12。由于珊瑚骨料 90% 成分为 CaCO_3 , 因此可根据 Si 元素含量变化, 区分珊瑚骨料和界面过渡区。以图 12 (a) 为例, 在 1 号线 (Ca-1、Si-1) 扫描图谱中, 0~25 μm 内为界面过渡区, 大于 25 μm 区域为珊瑚骨料区域; 在 2 号线 (Ca-2、Si-2) 扫描图谱中, 0~20 μm 内为界面过渡区, 大于 20 μm 区域为珊瑚骨料区域。

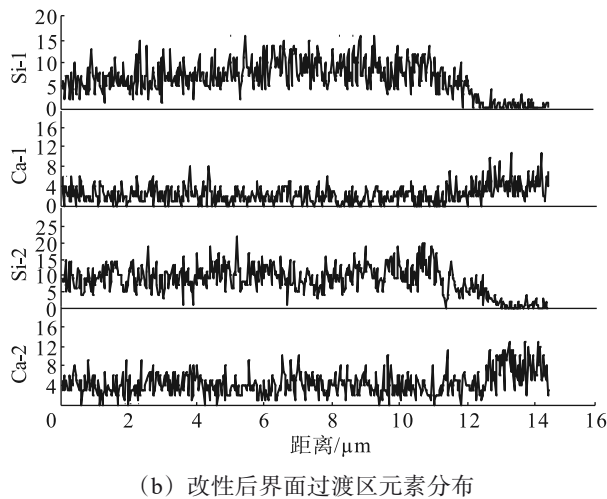
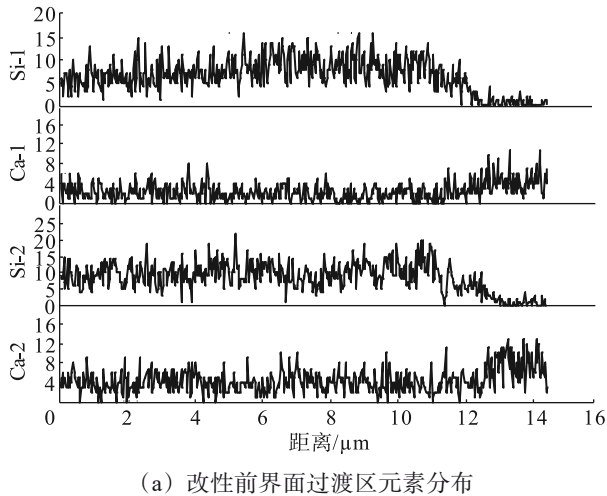


图 12 EDS 线扫描结果

Fig.12 results of EDS line-scanning

对改性前后珊瑚骨料界面过渡区的 Ca/Si 进行统计分析, 统计结果见图 13。由图 13 可知, 改性前珊瑚骨料混凝土 (CAC 1) 界面过渡区的 Ca/Si 均值明显大于 1.0, 改性后珊瑚骨料混凝土 (CAC 2) 界面过渡区的 Ca/Si 均值明显小于 1.0, 表明超细水泥包裹珊瑚骨料后, 可显著降低界面过渡区的 Ca/Si, 这有利于改善界面过渡区的微观结构。

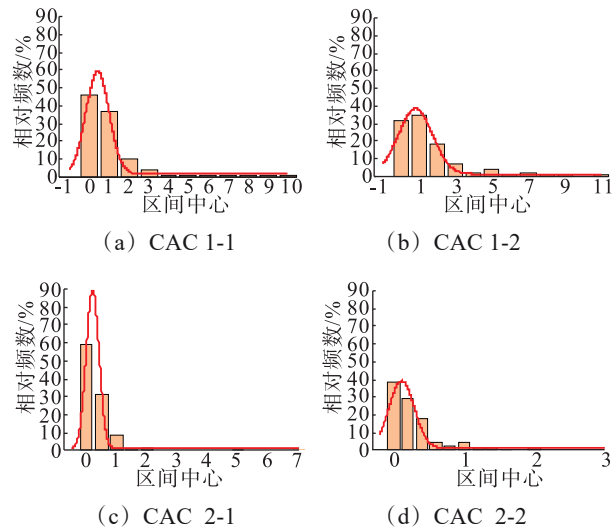


图 13 界面过渡区 Ca/Si 统计

Fig.13 statistical analysis of the Ca/Si in the interfacial transition zone

3.6 界面改性对珊瑚骨料混凝土抗氯离子渗透能力的提升机理

超细水泥浆体包裹珊瑚骨料后, 会填充珊瑚骨料的开口孔隙, 并在珊瑚骨料周围形成一层薄壁浆体, 浆体硬化后产生“壳”效应。由于超细水泥具有更高的比表面积, 且可能掺入了磨细矿粉等掺合料 (不定形物质占比高达 59.5%), 硬化后超细水泥浆体的 Ca/Si 低于 1.0, 其孔结构相比硬化后普通硅酸盐浆体更加致密, 且强度更高。因此, 在“壳”效应的作用下, 珊瑚骨料内部的孔隙通道被阻断, 氯离子向混凝土内部传输需要绕过珊瑚骨料, 致使氯离子传输路径变得更加曲折, 珊瑚骨料混凝土的表观氯离子扩散系数降低。

4 结论

(1) 超细水泥改性方法可显著改善珊瑚骨料混凝土抗氯离子渗透性能, 改性后珊瑚骨料混凝土毛细吸水系数、氯离子渗透深度、表观氯离子扩散系数均显著降低。超细水泥浆体可明显提升珊瑚骨料的筒压强度以及珊瑚骨料混凝土 28 d 抗压强度。

(2) 与改性前珊瑚骨料混凝土的界面过渡区相比, 采用超细水泥浆体改性后界面过渡区水化产物的 Ca/Si 更低, 孔结构更加致密, 珊瑚骨料与水泥基体融为一体。

(3) 超细水泥改性珊瑚骨料后, 产生“壳”效应, 有效阻断珊瑚内部的孔隙通道, 致使氯离子传输路径改变, 降低了表观氯离子扩散系数。

参考文献(References):

- [1] HUANG D G, NIU D T, SU L, et al. Chloride diffusion behavior of coral aggregate concrete under drying-wetting cycles[J]. Construction and Building Materials, 2021, 270: 121485.
- [2] DA B, YU H F, MA H Y, et al. Chloride diffusion study of coral concrete in a marine environment[J]. Construction and Building Materials, 2016, 123: 47-58.
- [3] HUANG D G, NIU D T, SU L, et al. Diffusion behavior of chloride in coral aggregate concrete in marine salt-spray environment[J]. Construction and Building Materials, 2022, 316: 125878.
- [4] WANG G, WU Q, ZHOU H, et al. Diffusion of chloride ion in coral aggregate seawater concrete under marine environment[J]. Construction and Building Materials, 2021, 284: 122821.
- [5] WEI J L, CHEN Z, LIU J H, et al. Review on the characteristics and multi-factor model between pore structure with compressive strength of coral aggregate[J]. Construction and Building Materials, 2023, 370: 130326.
- [6] 苏丽,牛荻涛,罗大明. 珊瑚骨料混凝土力学性能及耐久性能研究[J]. 材料导报, 2018, 32(19): 3387-3393.
- SU Li, NIU Ditao, LUO Daming. Research of coral aggregate concrete on mechanical property and durability[J]. Materials Reports, 2018, 32(19): 3387-3393.
- [7] 柴源,牛勇,李文杰,等. 珊瑚骨料混凝土改性技术研究进展[J]. 材料导报, 2021, 35(15): 15134-15142.
- CHAI Yuan, NIU Yong, LI Wenjie, et al. Research progress on improved technology of coral aggregate concrete[J]. Materials Reports, 2021, 35(15): 15134-15142.
- [8] ZHANG Q H, WANG J J, LI K F, et al. A systematical review of researches on coral aggregate strengthening technologies and coral aggregate concrete modification methods[J]. Journal of Building Engineering, 2025, 105: 112428.
- [9] ZHOU L L, GUO S C, FENG G Y, et al. Performance enhancement of coral aggregate concrete through pre-coating coral aggregate with cement-metakaolin-coral powder ternary slurry[J]. Construction and Building Materials, 2024, 427: 136243.
- [10] HUANG Y J, CHENG Z H, DONG L, et al. Experimental and numerical studies on the improvements in mechanical properties of coral aggregates concrete through aggregates strengthening method[J]. Construction and Building Materials, 2024, 438: 137243.
- [11] CHU Y J, WANG A G, ZHU Y C, et al. Enhancing the performance of basic magnesium sulfate cement-based coral aggregate concrete through gradient composite design technology[J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 227: 109382.
- [12] 郭瞳,欧忠文,唐军务,等. PVA改性水泥基珊瑚骨料试验研究[J]. 当代化工, 2017, 46(11): 2213-2218.
- GUO Tong, OU Zhongwen, TANG Junwu, et al. Experimental research on modification of coral aggregate for concrete cement by PVA[J]. Contemporary Chemical Industry, 2017, 46(11): 2213-2218.
- [13] WANG Y C, XIE X, YU K F, et al. Cl^- dissolution and mechanical properties of PVA, CSA modified coral sand[J]. Construction and Building Materials, 2024, 411: 134666.
- [14] LIU J M, JU B Y, YIN Q, et al. Properties of concrete prepared with silane coupling agent-impregnated coral aggregate and coral concrete[J]. Materials, 2021, 14(21): 6454.
- [15] KOU S C, POON C S. Properties of concrete prepared with PVA-impregnated recycled concrete aggregates[J]. Cement and Concrete Composites, 2010, 32(8): 649-654.
- [16] 李新新,刘晓,吴宇凡,等. 硅烷偶联剂功能基团对水泥基材料疏水性的影响[J]. 混凝土与水泥制品, 2025(5): 1-7.
- LI Xinxin, LIU Xiao, WU Yufan, et al. Effect of functional groups of silane coupling agents on the hydrophobic property of cement-based materials[J]. China Concrete and Cement Products, 2025(5): 1-7.
- [17] 周军霞,张学奇,牛佳斌,等. 改性超细水泥基注浆材料裂隙注浆扩散规律研究[J]. 辽宁工程技术大学学报(自然科学版), 2024, 43(6): 671-681.
- ZHOU Junxia, ZHANG Xueqi, NIU Jiabin, et al. Study on crack grouting diffusion law of modified ultrafine cement-based grouting material[J]. Journal of Liaoning Technical University (Natural Science), 2024, 43(6): 671-681.
- [18] 国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 轻集料及其试验方法 第2部分:轻集料试验方法: GB/T 17431.2—2010[S]. 北京:中国标准出版社, 2011: 3-8.
- [19] MELUGIRI SHANKARAMURTHY B, HASIUK F, WANG K J, et al. Influence of coarse aggregate pore structure on the pore structure and water absorption of concrete[J]. Construction and Building Materials, 2025, 491: 142751.
- [20] 刘军. 基于碘离子传输特征的混凝土渗透性评价方法研究[D]. 长沙:中南大学, 2013: 109-110.
- [21] WU Z Y, YU H F, MA H Y, et al. Rebar corrosion in coral aggregate concrete: determination of chloride threshold by LPR[J]. Corrosion Science, 2020, 163: 108238.
- [22] 宋辰,姜超,顾祥林. 碳化对混凝土微孔特征和吸水性能的影响[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2024, 52(4): 567-573.
- SONG Chen, JIANG Chao, GU Xianglin. Effects of carbonation on microscopic pore characteristics and water absorption performance of concrete[J]. Journal of Tongji University (Natural Science), 2024, 52(4): 567-573.
- [23] LIN S Y, WANG J J, LI K F, et al. Investigation on chloride releasing from coral aggregates to cement paste in coral aggregate concrete[J]. Journal of Building Engineering, 2024, 89: 109316.
- [24] YU H F, DA B, MA H Y, et al. Service life prediction of coral aggregate concrete structure under island reef environment[J]. Construction and Building Materials, 2020, 246: 118390.
- [25] 王爱国,吕邦成,刘开伟,等. 珊瑚骨料混凝土性能及微结构的研究进展[J]. 材料导报, 2018, 32(9): 1528-1533.
- WANG Aiguo, LYU Bangcheng, LIU Kaiwei, et al. A review of properties and microstructure of coral aggregate concrete[J]. Materials Review, 2018, 32(9): 1528-1533.
- [26] 吴军,吴仙桥,谈云志,等. 预处理方式对磷石膏轻集料混凝土界面性能的影响[J]. 应用基础与工程科学学报, 2024, 32(6): 1538-1551.
- WU Jun, WU Xianqiao, TAN Yunzhi, et al. Effect of pretreatment methods on the interfacial properties of phosphogypsum-based lightweight concrete[J]. Journal of Basic Science and Engineering, 2024, 32(6): 1538-1551.